

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

有用核種の利用技術に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1996年3月

大阪府立大学附属研究所

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理
下さい。

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)



有用核種の利用技術に関する研究

山本 孝夫*

要 旨

使用済核燃料の再処理後の高レベル放射性廃液中に含まれる有用核種の有効利用の観点から、太陽エネルギーの有効利用を目指して広く研究が進められている光触媒反応の可視光・紫外光の光量子を γ 線などの放射線で置き換えた「放射線誘起触媒反応」を応用対象として取り上げ検討した。まず、光触媒反応について全体現象を構成している要素過程を検討し、可視光・紫外光の光量子を γ 線光量子で置き換えたときに現れてくるであろう項目を放射線が持つ特異性をもとに検討した。さらに、それらをふまえた上で、問題点の摘出と今後の指針を提言した。

*大阪府立大学先端科学研究所材料物性科学研究分野

本報告書は大阪府立大学先端科学研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。



A Study of Utilization of Elements in the Spent Fuel*

Takao Yamamoto¹

Abstract

Radiation-induced catalysis was examined from the viewpoint of the utilization of elements retrieved from the spent nuclear fuel by reviewing elemental processes composing the photo-catalysis which has been studied intensively from viewpoint of the solar energy utilization. Advantages and problems in particular to the γ -ray photons are discussed based on the comparison of γ -ray and visible-violet light photons. Orientation of the future experimental study is proposed on the basis of the discussion.

* Work performed by Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Cooperation.

Contract # 070D0252

PNC Liaison: Yukio Wada, Innovation Technology Development Section, Nuclear Fuel Development Division.

目次

1. イントロダクション	1
1. 1. はじめに	1
1. 2. これまでの調査	1
1. 3. 有用核種の利用に伴う問題点	2
1. 4. 有用核種の利用の観点からの放射線誘起触媒	2
2. 放射線誘起触媒と光触媒	3
2. 1. 放射線誘起触媒とは	3
2. 2. 光触媒では何が起きているのか	3
(1) 特徴	4
(2) 電極電位・界面での電位差の重要性	5
(3) その他の要素	5
3. 放射線と光との比較	6
3. 1. はじめに	6
3. 2. γ 線照射の場合まず何が起こるか	7
(1) コンプトン散乱と光電効果の素過程	8
(2) その次に何が起こるか	8
(3) そして物質中に何を残すか	9
3. 3. 光量子と高速電子の物質透過力	10
3. 4. 電離効果について	11
3. 5. 励起種の存在濃度はどれぐらいか	12
4. まとめ	14
4. 1. 放射線誘起触媒で留意すべき点	14
4. 2. 今後の課題と指針	16

図 の 目 次

- 図1 光触媒反応で起こっていることの簡略化した概念図 18
(貴金属担持半導体微粒子の水溶液懸濁系の場合)
- 図2 光電効果、コンプトン散乱、電子対生成の相対的確率 19
- 図3 加速電子によるエネルギー付与過程の概念図 20
1MeVの電子の水中での挙動を想定
- 図4 γ 線によるエネルギー付与過程の概念図 21
1MeVの電子の水中での挙動を想定
- 図5 γ 線・X線の物質中での質量エネルギー吸収係数の逆数の光量子エネルギー依存性。水についてのみ右側の平均透過距離が直読できる。データの出典は、アイソトープ便覧。 21
- 図6 γ 線・X線のチタン中での平均自由行程の光量子エネルギー依存性。原子番号22のチタンの値は、図に示した原子番号20のカルシウムと26の鉄の値の間にある。チタンの密度4.5g/cm³で換算してある。 22

1. イントロダクション

1. 1. はじめに

この報告書では、使用済み燃料の再処理行程で分離される高レベル放射性廃棄物中に含まれる核種の新たな利用方法として、放射線誘起触媒への応用を取り上げ検討を行った結果について述べる。検討結果を述べるに先だち、現在までに行われた調査の概括の上でこの応用がどういう位置付けにあるかについてこの章でまず述べる。第2章では、放射線誘起触媒を考える上で重要な参考になる光触媒反応について若干述べる。これは、放射線が光に置き換わった時にどうなるかを考察するため、その現象全体を構成する要素を明らかにしておくためである。第3章では、物質に対する相互作用の放射線と光による違いについて述べる。これは、光触媒反応のモデルと照らして放射線を利用する際の特異性を検討するためである。第4章では、これらをまとめて、問題点の抽出と今後の課題について提言する。

1. 2. これまでの調査

原子炉で燃焼させた核燃料を再処理し減損ウランやプルトニウムを取り除いた後に残される高レベル放射性廃棄物は、核分裂がおよそ質量数が70から160にわたる範囲でダブルピークを持つ有名な核分裂収率分布に従うため、実に様々な元素を含んでいる。 ^{90}Sr を含む比較的質量数の小さい方のピークはKrやRbからはじまり、Sr, Y, Zr, Mo等の遷移金属からRu, Rh, Pdなどの貴金属までピークの裾がある。他方、 ^{137}Cs を含む比較的質量数の大きい方のピークはI, Xe等あたりで立ち上がり希土類元素のを含むような範囲にある。この高レベル廃棄物から放射性元素の核壊変に伴い生じる放射線や熱を有効利用するだけでなく、一般資源が乏しい貴金属や希土類元素などの元素をこの高レベル廃棄物から積極的に分離抽出して回収し、原子力産業の範囲を超えて人間活動に役立てようという目的が掲げられ、これまで様々な調査研究や実験研究が行われてきた。一連の調査研究の中の最近のもの^{註1}は1991年9月に出版され、網羅的な調査結果が体系化されたものが入手できる。

^{註1} 近藤泰雄・久保田益充・阿部忠・長渡甲太郎、群分離法の開発：使用済み核燃料中に含まれる有用元素の回収及び利用法（文献調査）、JAERI-M 91-147, (1991年9月)。

1. 3. 有用核種の利用に伴う問題点

それによると、有用各種の利用は大きく分類して、①線源としての利用、②熱源としての利用、③物質としての利用、に分けられ、これらの技術システムの研究開発と実用化には、①有効利用分野の開発選定、②有効利用に関する技術的課題の克服、③社会的に受容されやすい有効利用システムの検討、の項目を留意し克服することが不可欠であることを述べている。これらのうち、①②の二つは純技術的に困難な課題は比較的少ないと考えられるが、たとえばの①の例であり社会的受容性

(パブリックアクセプタンス、以下PAと略記)の面でも比較的問題の少ないことが予想される工業 γ 線照射用の ^{137}Cs 線源の場合でさえも、通常用いられる ^{60}Co 線源製造の相対的な簡便性を考えると経済面での競争力に大きな問題がある。②の熱源利用を考える際にも、高レベル放射性廃棄物の発熱が問題になると言っても熱エネルギー源としての品位は低いものなので、これが有効利用できる低品位熱エネルギー有効利用技術が開発されたなら、素晴らしいことではあるがエネルギー源としての原子力発電の見直しの声も出かねない。

このような厳しさを踏まえた上で、PAの問題がさらに厳しくなる「③物質としての利用」を考えると厳しい状況が予想されるが、境界条件をしっかりと設定すれば何らかの回答は存在するものである。①②③を逆に辿るのも一つの考えであろう。放射能を持っていてもPAをクリアして物質として利用できる技術要素の組み合わせを探るべきであろう。また、高レベル放射性廃棄物は貴重な物質を多く含んでいるとはいえども、そのおいたちからして所詮「ゴミ」であると見なされがちなことを認め、華々しい効率のものを求めすぎないことが必要なのかもしれない。元々、触媒反応は選択的な機能で低濃度対応性を持ち、長時間持続性をメリットのひとつに持っており、新しい選択肢のひとつとして有望である。

1. 4. 有用核種の利用の観点からの放射線誘起触媒

この報告書で取り上げる「放射線誘起触媒への応用」は、この様な考えになじむ側面を持っている。これが視野に含めるのは、高レベル放射性廃棄物からの放射線

で誘起される触媒反応を、有用物質の生産や有害物質の分解・固定を行うことや、回収された貴金属類元素の触媒としての利用である。まずはじめに触媒物質を一般資源から調達し廃棄物からの放射線だけを触媒反応の誘起に利用することを想定した場合、先述の分類の中での線源としての利用に過ぎないが、放射線源が低品位であっても触媒反応系が低濃度・長時間の系に対して有効という点をうまく活用すれば新たな可能性を提示できると思われる。それは、すでに報告されている水を放射線誘起触媒作用で分解して水素ガスを生産することや、有害な環境物質を分解すること、さらには最近の環境問題で大きな課題になっている二酸化炭素を分解・固定できないか、などという観点である。これらは全て、環境保全が必須命題となっている現代社会において広義のエネルギー問題の範疇に入るものであり、放射線が環境を破壊するだけのものではないという材料になると考えられる。次に、有用物質として回収された触媒に利用可能な元素を使って有害物質の分解・固定が可能となれば、システムの構成を工夫すれば物質を、少なくとも放射性物質を、欲張ればそれに触れたため汚染の可能性がある物質を、そのシステムから出さなくてもすむようなものが可能とも考えられる。

2. 放射線誘起触媒と光触媒

2. 1. 放射線誘起触媒とは

検討を始める前に、この報告書で対象とする「放射線誘起触媒」という言葉が指し示す意味の内容と範囲を定めておく。対象とする「放射線誘起触媒」とは、放射線、特に電離作用を持つ放射線が物質との相互作用の様々な素過程を介して触媒作用を起こす物質にエネルギーを与え、何らかの中間過程を経た後に最終的に他の物質の形態を変換する化学エネルギーに転換する現象を意味する。また、その作用を実現する物質そのものも触媒と称する。

2. 2. 光触媒では何が起きているのか

紫外線や可視光の代わりに、よりエネルギーの高い放射線を利用した放射線誘起触

媒について検討するためには、紫外線と可視光を利用した光触媒反応や光電極反応の分野での重厚な蓄積は非常に重要であり大いに参考となる。検討の道筋としては、この分野での様々な現象の解釈をまず行い、その後に放射線がもつ幾つかの特殊性を加味して考察を行う。

(1) 特徴

光によって励起される触媒反応は、光量子エネルギーを化学的エネルギーに変換する物質系を用いるものである。しかし、単なる光量子エネルギーを直接に化学的励起に使うだけの光化学反応とは異なる。その特徴は、太陽光による植物の光合成反応に最たる例が見られるように、単なる光化学反応ではより大きなエネルギー光量子が必要な反応を、触媒の作用によってより低いエネルギー光量子で実現していることである。植物光合成の場合は未だ未解明の部分もあるが、可視光の光量子が触媒反応系中に励起電子をつくり水分子を分解し酸素を放出し、さらには水素が炭酸ガスを還元して炭化水素を製造する。水分子の直接の分解に必要な光量子は165nmより短波長の真空紫外光であるが、植物中の触媒系は可視光(400-700nm)でこれを実現している。必ず触れなければならないもう一つの例は、本多・藤嶋らによって1970年代初頭に発見された、水溶液中の二酸化チタン(以下チタニアと称する)の紫外線照射で水分子の分解・水素ガスを発生させた現象である。ここでも、約400nmに相当するチタニアのバンドギャップを越えて電子を励起できる光量子で、エネルギー的には165nmに相当する水の分解を誘起している。

非常に複雑・巧妙な植物の光合成系の話は別として後者の、半導体であるチタニアの紫外線照射の場合、チタニア中の電子を紫外線光量子が価電子帯から伝導帯に励起し電子・正孔対を生成する素過程に関連していることは間違いない。これらの電子・正孔は次に、再結合して消失する場合もあるが、それぞれが半導体の表面(固液界面)に拡散して行き何らかの表面活性種をつくり、さらに表面で何段階かの中間生成物を経た後に最終生成物を作るに至ると説明される。先にも触れたが、直接の光化学反応で要求されるより低エネルギーの光量子で反応が進行する最大の理

由は、大まかに言って、固体である半導体と水溶液の接触により界面に生じる広義の接触電位差に求めることができる。

(2) 電極電位・界面での電位差の重要性

チタニアのバンドギャップは約400nmに相当し、光量子はこれ以上のエネルギーを持っていればこれを励起する事ができる。忘れてはならないのは、光量子はバンドギャップ以上のエネルギーを持っていれば、チタニアの結晶自体がどのような電位、すなわちエネルギーレベルにあるかに係わらず、その内部の電子を励起できるということである。いわば飛び道具である。一方、チタニア結晶を水溶液に浸すと、その界面のチタニア側に存在する空間電荷層（電子・正孔の表面準位の存在などに起因）と水溶液側に存在する電気二重層（水分子や水和イオンの吸着に起因）が形成され安定化した結果、その電荷のコンデンサ的な効果で電位差が出現し結晶中の電子・正孔系と水溶液中の電子・イオン系のエネルギーレベルにある一定のバイアス的な相対関係ができあがる。これは、結晶と溶液の組み合わせで決定される値をもつもので、いわば自然が与えた動かし難い地形であり、これが上の段落で”接触電位差”と称したものである。触媒反応を触媒結晶/液界面を介して進行する触媒結晶と水溶液中の分子の間で行われる電子の授受であると見なした場合、界面をつくる両者の組み合わせで既に両相での電子レベルの相対関係は平衡電極電位と密接に関係したある相対関係を決定付けられているが、光はこの平衡的相対関係にその光量子エネルギーに相当するゲタを履かせることになると言える。従って、この平衡電極電位が有利な条件にある系を選択すれば、比較的小さなエネルギーの光量子でも相対的に高いエネルギーレベルの電子を触媒表面での反応に供給することができることになる。

(3) その他の要素

電極電位と光による励起エネルギーについて上に述べたが、これらはいわゆるエネルギー平衡論で最終到達可能性を示すものに過ぎず到達を保証するものではない。光

量子で励起された電子・正孔対は半導体結晶バルクで発生するが、触媒反応によって物質転換によって化学的エネルギーに変換されるのは結晶・液界面、あるいは半導体に担持した金属・液界面である。つまり、まず電子・正孔対は界面まで再結合をのがれて輸送されねばならない。また、界面に至ったとしても、酸化・還元反応を行うしかるべき相手の化学種がそこに存在せねばならない。さらにつけ加えれば、反応が首尾良く進んだとしても、反応生成物が効率良くその場から取り除かれなければ、次の反応を阻害することになる。

結晶内での電子・正孔の輸送駆動力となるのは、半導体界面にできる空間電荷層内の電場勾配であると言われている^{注2}。また、担持白金相表面でその触媒特性で水素の還元反応が非常に速く進む場合は、結果として荷電分離の駆動力になる。また、正孔と電子の表面での反応速度が歩調をあわせて進むように、どちらか片方の反応の進行を調製する化学種を供給するなどのテクニックも知られている。さらには、触媒半導体結晶のサイズ効果も重要である。これは、光量子の透過深さと、界面へ再結合を逃れて輸送される条件との兼ね合いで決まる。

これらの要素をまとめて、半導体微粒子の水溶液懸濁系について略図にしたものを図1に示した。固相では、現象の起こる舞台として、半導体結晶バルク、半導体界面（液側）、半導体界面（金属側）、金属結晶バルク、金属界面（半導体側）、金属界面（液側）の6つの領域が挙げられる。また液相では水溶液バルク、界面（半導体側）、界面（金属側）の3つの領域が挙げられる。

3. 放射線と光との比較

3. 1. はじめに

現在盛んに研究されている光触媒反応を誘起している光は、ここで問題としている放射線^{注3}のなかで重要な位置をしめる γ 線やX線と「光量子である」という意味で同じである。しかしながら、紫外線・可視光は、エネルギーにして12nm程度の波長

^{注2} 窪川裕、本多健一、斉藤康和、「光触媒」、朝倉書店、(1988), p.30.

^{注3} ここで「放射線」と称するものは、高レベル放射性廃棄物などから放出される α 、 β 、 γ 線、またそれらから誘発されるX線に限定し、広義の放射線とも言える紫外線や可視光などは除外することにする。

を持つ真空紫外領域まで含めた場合でも、1.5から100eVのエネルギーに相当するのに対し、高レベル放射性廃棄物から発生する放射線の持つエネルギーは、量的に一番多い ^{137}Cs の γ 線の場合で662keVもある。これは、先に紹介したチタニアのバンドギャップの3.1eVと比較すると約21万倍の大きさになる。これまでに集積されてきた光触媒科学の研究の最大の課題は、可視光線を主とする太陽からのエネルギーを最大限に利用することである。その意味からすると現在までのところ最高の材料とされているチタニアの場合でさえ、そのバンドギャップに相当する波長は約400 nmと可視光と紫外線の境界にあり、できればもっと小さなバンドギャップの物質をという要求がある。これに対して放射線はあらゆる物質のバンドギャップを上回るエネルギーを持っているのでこの心配は全くない。

このように光量子が第一の素過程として物質中の電子を励起するという点では γ 線もX線も紫外線と全く同じである。とはいっても、放射線照射の場合は光電効果以外の効果やそれに誘起される様々な過程が伴うので、得られる結果はその効率だけでなく触媒作用の内容そのものも違って来ることが充分予想される。そこで、まず光と放射線の物質との相互作用の違いについて考えてみて、それらが光触媒反応のメカニズムとして解釈されている内容と照らし合わせ、どのような差異がでる可能性があるかを検討していくことにする。

3. 2. γ 線照射の場合まず何が起こるか

まず放射線、特に γ 線・X線が物質と相互作用を行う場合には、良く知られているように、光電効果・コンプトン散乱・電子対生成の3つに加えて原子核との直接の光核反応の4つの素過程のうちのどれかを引き起こし、エネルギーを物質に付与する。これらのうち、あとの二つはエネルギーが比較的高い領域でしか起こらない事象であるので、ここでは対象から外し光電効果とコンプトン散乱のふたつについて以下に検討する。

(1) コンプトン散乱と光電効果の素過程

光電効果とコンプトン散乱はどちらも物質を構成する原子中の電子と光量子の電磁場が相互作用をして得られるものであり、結果として電子を弾き飛ばす。両者の違いは、前者の場合は原子中の電子の軌道エネルギーに相当する部分を除いた運動エネルギーを持った電子が放出されるだけなのに対して、後者では電子の散乱・放出だけでなく、電子に与えた分だけエネルギーの小さくなった光量子も散乱・放出される。電子と散乱光量子の間のエネルギーの分配は両者の散乱方位の相関によって決定される。なお、光電効果の場合も光電子の放出される方向は一次 γ 線のエネルギーとの相関を持つ。両者は競合する事象でエネルギーが高くなるにつれて後者が優勢になるが、その相対的な確率は束縛原子の原子番号に依存する。小さな原子番号の物質は比較的低いエネルギーでコンプトン散乱が優勢になるが、重い元素の場合高いエネルギーの γ 線まで光電効果の確率が大きく残る。この様子を図2に示す。そこに見られるように、数百keVのエネルギーの光量子の場合、コンプトン効果が非常に優勢となる。しかし、コンプトン散乱過程で放出される二次的光量子はさらに物質と相互作用を行うが、そこでは入射光量子よりエネルギーが低いので光電効果が優勢となる。

光電効果とコンプトン散乱との違いの中で指摘すべきことは、光電効果の場合電子の原子中での軌道の種類によってその事象の起こる確率が違うのに対して、コンプトン散乱は電子が存在する軌道の種類への依存性はあまりない。これは光電効果の場合、運動量保存則の要請で原子核を僅かに反跳し運動量を与える必要があるため、最内殻のK殻電子が光電効果の断面積がいちばん高い。

(2) その次に何が起こるか

まず光電効果が起きた後を考える。放出された電子と後に残された正孔を考察する必要がある。まず、残された正孔には、緩和時間の長い短いの差はあるにしても、電子がどこからかやってきて消滅することになる。特に内殻軌道にできた正孔（光電効果の場合、この軌道電子の断面積が大きいことは先に触れた）は、非常に短い緩和時間（ 10^{-15} s程度と言われる^{注4}）外殻軌道にある電子が落ち込んできて埋

^{注4} 佐野尚武、道家忠義：固体と放射線—格子欠陥のふるまい—、共立出版(1982)、p.160.

められる際に特性X線を放出したりさらに外殻の電子をオージェ電子として放出したりすることになる。チタンのK殻の場合このX線は、 $K\alpha_1$ 等の特性X線としてまだ4.5keV程度のエネルギーを持ち、L線も約450eVのエネルギーを持つ。M線に至っても30eV程度の真空紫外線領域のエネルギーを持っている。これらのX線・紫外線もまた主として光電効果によってより低いエネルギーの電子とさらに随伴するX線・紫外線というぐあいに、カスケードをたどって最終的に熱化して行く。従って、一つの γ 線の光電効果に発して、非常に多数の電離・励起が生み出される。次に、光電子として放出された電子の方は、物質を構成している原子中の電子との多数回の非弾性衝突を繰り返しながら熱化していく。もちろんその結果、物質構成原子を電離・励起させることは言うまでもない。

(3) そして物質中に何を残すか

γ 線はこの様にエネルギーを物質に与えて、ここまで述べた過程だけを起こして消え去るわけではない。これらの多数の電離・励起によって、先に述べた 10^{-15} sという極めて短い寿命の正孔に較べ遥かに長い緩和時間を持つ様々な物理的・化学的実態が残される。物理的なものの代表例が様々な格子欠陥である。結晶を構成している原子そのものや、化学結合を担う価電子が光量子や高速電子によって弾き出しや励起を受けた場合、測定の対象となる程度の長さの寿命を持つ実態となる。

まず固体について述べると、これらは半導体の場合、電子状態すなわちバンド構造にに影響をもたらす、その特性を変化させる。より具体的に言えば、バンドギャップ内に様々な電子・正孔をトラップする準位をもたらすことになり、ここで問題としている光触媒反応にも重要な影響を与えると考えられる。この準位の導入は、半導体内部で生成した正孔・電子対の電荷分離を促し酸化・還元反応の場である界面へそれらを輸送する駆動力となっている空間電荷層に影響があると考えられる。なお、ここで対象としている γ 線のエネルギー領域では、原子の格子からののはじき出しは実質的に無視してよいので、考察の対象とするのは電子的な欠陥だけでよい。その延長で言えることは、貴金属を半導体に担持する場合の貴金属相について

は、おそらく照射欠陥の影響は及ばない。金属相にはしっかりと閉じた内殻イオンと非局在電子である自由電子しか存在せず、電子的欠陥は実質的に残り得ない。

水溶液系の放射線照射は紫外線や可視光線によるものと違って、水溶液にも固体と同じように影響を与える。水分子そのものや溶存分子の結合の切断やラジカルの生成を通じて、溶液の化学的な特性を変化させる。これらは、いわゆる「放射線化学」の領域であり、その放射線化学での中心課題である水の放射線分解で重要な役割を果たす水和電子 e_{aq}^- はその寿命が 10^{-3} 秒以下とされ、非常に強い還元剤であるとされている^{註5}。この存在自体が水溶液中の電子のエネルギーレベルに直接関与し、液・固接合面での電極電位の相対関係に関係してくる。この外にも、寿命の長いものから短いものまで様々な化学種が導入される。また、水溶液中に溶解している様々なイオンや分子ともこれらラジカルは反応性に富むので、本来は触媒表面で酸化・還元反応を起こすものを取り去ったり、逆に別の反応性のものをもたらしたりする可能性がある。実際、放射線照射による電極電位の変動は、筆者が以前に担当した動燃事業団からの受託した研究^{註6}の中でも測定にかかっている。しかしながら、現在のところその本質は充分理解されていない。

以上述べた様に、固体の場合も液体の場合もそれぞれが一つの学問分野となっているほど多様な現象を含んでおり、簡単に現象が理解できるとは思えないが、逆に問題解決の方法論の品揃えが豊富であるとも言える。

3. 3. 光量子と高速電子の物質透過力

光電効果で発生した光電子として1MeVの電子を想定すると、その電子のチタン金属中の投影飛程^{註7}は $0.36\text{g}/\text{cm}^2$ と評価され、これは約0.8mmに相当する^{註8}。従って、これに相当する距離の範囲にひとつの光電効果の影響が及ぶと考えられる。コンプ

^{註5} 理化学事典、岩波書店。

^{註6} 動燃東海・再処理技術開発部・機器材料開発室、沸騰硝酸中での金属材料の腐食に及ぼす γ 線照射に関連した一連の照射試験。

^{註7} 投影飛程：物質平面に垂直に電子を入射した場合、その最終到達位置の深さを言う。高速電子は実際は、多数回の散乱の結果、入射方向から大きくそれて到達位置は一義的に決まらず確率現象となるが、その位置の深さ方向への投影の平均は一義的に来まり、これを称する。

^{註8} 多幡達夫（大阪府立大学先端科学研究所、放射線物理）、私信。

トン散乱を一次素過程として相互作用を行った γ 線の与える影響も、これとほとんど同じことであるが、二次 γ 線はその飛程が、以降述べるように、電子より遥かに長くかなり離れた場所で次の一連の相互作用を引き起こすことになる。図3と4に高速電子と γ 線の挙動についての概念図⁹⁾を示す。 γ 線と高速電子線照射の物質に対する照射効果の本質は全く同じであり、電子の励起である。ただ γ 線の場合、その透過力が高いので物質中に比較的均一に効果を与えることができる。

ところで、 γ 線の物質透過を評価する際に飛程という概念は一般に使わずに吸収係数 μ を用いるが、この逆数 $1/\mu$ は平均自由行程に相当しており飛程と似た物理的な意味を持ち相互に比較が可能である¹⁰⁾。ここで検討すべきは、物質に対するエネルギー付与であるので、幾つかある吸収係数の中でエネルギー吸収係数を参照してみる。一般に吸収係数は原子番号に主に依存するので、チタン(Ti、原子番号22)に近い原子番号を持つカルシウム(Ca、原子番号20)と鉄(Fe、原子番号26)のデータを引用し¹¹⁾検討したのが、図5と図6である。図5では左側の主縦軸に質量吸収係数の逆数を取り、Ca, Fe, H₂Oのデータをプロットした。水に対してはその密度

(1.0g/cm³)を用いて平均自由行程に換算した値を右側の副縦軸から直読できる。チタンの質量吸収係数はこの図のCaとFeの曲線の間位置するはずであるので、この両者をチタンの密度(4.5g/cm³)を持ちいて金属チタンの厚さに換算したのが図6である。チタンに対する値はこの両者の間に位置する。前者の図をみると、 γ 線に源を発する光量子は水溶液中で数十keV以上のエネルギーでは数ミリから数十センチも貫通する。一方、後者の図を見るとチタン中では数十マイクロンから数センチの貫通深さがあることがわかる。なお、これらの図で示したエネルギー領域より下では軌道電子のエネルギーに相当する不連続なジャンプがX線領域に存在する。

3. 4. 電離効果について

ここまでの記述に含まれる内容で、光触媒効果のモデルと比較した場合に注意す

⁹⁾ 田畑米穂、「放射線化学」、東京大学出版会、(1978) p.34-35.

¹⁰⁾ $I=I_0\exp(-\mu x)$ において、平均自由行程 $=\int_0^{\infty} x \exp(-\mu x) dx = 1/\mu$ となる。

¹¹⁾ アイソトープ便覧、p.38付近。

べきポイントは多々あり、それらをひとつひとつ検討していかねばならないが、ここでは特に電離効果について取り上げる。可視光や紫外線を使った場合には、価電子帯から伝導帯に電子が励起され電子・正孔対が生成し、結晶内から表面にかけて存在する空間電荷層の電界によって両者が再結合することなく電荷分離が起きてその結晶の表面で酸化還元反応をもたらすとされる。しかし、 γ 線照射の場合には上に述べたように、一次素過程として、またその後のカスケードの中でも触媒結晶中の電子が受け取るエネルギーは光触媒反応の場合に比較してけた違いに大きく、電子・正孔対はできるが、その電子は大きな運動エネルギーを持ってその結晶の外まで飛び出してしまうことが、先にも触れた電子の飛程の見積から容易に推察される。この場合、この触媒結晶には正孔だけが残され結晶全体が正に荷電されると考えられる。当然、この荷電は結晶の外から供給されることになるが、忘れてはならないのは結晶の周りにある水溶液も放射線照射を受けて電子を放出していることである。

微粒子を均一に懸濁させた水溶液系を考えると γ 線照射ではマクロ的には均一に照射できるが、微粒子と水の放射線の吸収の相対的な大小によって、どちらにどれだけ電離種が存在するかということが決定されることになる。この評価は便覧類に掲載されている吸収係数のデータから直ちに行えるものではない。おそらく、一次素過程からエネルギーが徐々に低下していく光量子・電子の間の変換の過程と、エネルギー付与の起こる物質相の両方の履歴を逐次考慮に入れての考察が必要と考えられる。微粒子・水溶液系の照射にはこの様に、放射線照射による電離効果に起因する粒子・液間の静電的電位のシフトがあると思われるが、その評価も容易では無く直接の測定も他の効果のカゲに埋没してしまい多くの困難が伴うかも知れない。

3. 5. 励起種の存在濃度はどれぐらいか

放射線で照射された結果、物質中に様々な励起種がもたらされ、物理的にそして化学的な作用を行うが、その濃度はどれほどのものかを見積もっておく。放射線の強さや照射の量の単位と、物質科学で一般に使われる濃度の単位が直ちに結びつかないので、試算を行ってみる。

筆者の所属する大阪府立大学先端科学研究所の照射施設で得られる ^{60}Co γ 線の照射場、具体的には、そこで比較的容易に得られる 10^6R/h という照射線量率の場^{注12}を対象としてみる。一次光量子のフラックスをまず見積もってみる。1mCiの点線源 ^{60}Co を1cmの位置に置いた場合の照射線量率が 13.2R/h であるという関係^{注13}を用いると、この照射場は $10^6/13.2/1000=75.76\text{Ci}$ の線源を1cmの位置に置いたに等しい。そこからは、 $2*75.76*3.7*10^{10}$ (個/s)の割合で光量子が放出されている。ここでファクタの2は ^{60}Co の一つの壊変が二つの光量子(1.173, 1.333MeV)を出す事に対応する。従って、1cmの位置での光量子のフラックス I_0 は次のように計算される。

$$I_0 = 2*75.76*3.7*10^{10}/(4\pi 1^2) = 4.46*10^{11} \text{ (photons/s/cm}^2\text{)}$$

次にこの照射場に水が置かれた場合を考える。 ^{60}Co の γ 線1.25MeVに対するエネルギー吸収係数を表の値^{注14} [$3.10*10^{-2} \text{ (cm}^2/\text{g)}$ at 1.0MeV と $2.83*10^{-2} \text{ (cm}^2/\text{g)}$ at 1.5MeV] から内挿して $\mu=3.0*10^{-2} \text{ (cm}^2/\text{g)}$ と求め、水の密度が $1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ である事を用いると、この場で水が吸収する光量子の数は単位時間当たり次の様に計算される。

$$\begin{aligned} -dI(x=0) &= -d(I_0 \exp(-\mu x)) = I_0 \mu dx \\ &= 3.0*10^{-2} \text{ (cm}^2/\text{g)} * 1 \text{ (g/cm}^3\text{)} * 4.46*10^{11} \text{ (photons/s/cm}^2\text{)} \\ &= 1.3*10^{10} \text{ (photons/s/cm}^3\text{)} \end{aligned}$$

さて、この値から系内に定常的に存在する励起原子の数を次見積もることを試みる。まず、全てが光電効果を起こす^{注15}と考える。ここで先ほどにも紹介したが、K殻に生成した正孔の寿命である 10^{-15} (s) を代表的な寿命として採用すると、励起原子の存在数は、今計算した生成速度との積から、 $1.3*10^{10} \text{ (1/s/cm}^3\text{)} * 10^{-15} \text{ (s)} = 1.3*10^5$

^{注12} この照射線量率は高レベル廃棄物から得られる放射線場を模擬するためには充分、或いはそれ以上の値である。

^{注13} 兵藤知典、「放射線遮蔽入門」、産業図書、(1966)、p.55。

^{注14} アイソトープ便覧

^{注15} コンプトン散乱の方が1MeV程度の γ 線には優勢であるのでこの仮定は厳密に言えば正しくないが、コンプトン散乱での二次光量子はいずれ光電効果を起こすし、散乱電子も電子励起を起こすので、ここで行なおうとしている荒い見積の要請には耐え得ると考えられる。

($1/\text{cm}^3$)、と評価される。これはある瞬間において、 γ 線の一次励起過程である光電効果のもたらした正孔の濃度である。

実際にはこの一次素過程に引き金を引かれ雪崩のように増倍する低エネルギーの光量子・電子線が発生し、同じような励起を多数もたらす。極めて荒っぽく、チタニアのバンドギャップエネルギーである3.1eVで、1.25MeV⁶⁰Coの γ 線の光量子エネルギー1.25MeVをわり算すると、 $4 \cdot 10^5$ となる。また、励起子の寿命も関与する。例えば、水和電子が 10^{-3} 秒の寿命を持つとされたが、この場合さらに上の計算で、 $10^{-3}/10^{-15} = 10^{12}$ 倍のファクタが付け加わる。いずれにしても、材料科学的な議論で良く出てくる濃度の値からすると著しく小さな値と言えよう。

太陽光をエネルギー源とする光触媒と放射線誘起触媒のエネルギー源の比較をここで行っておく。太陽から地球に到達するエネルギー密度は「太陽常数」として2 cal/min/cm²という値が周知である^{注16}。また大気の吸収や地面からの反射などを勘案した後は、地表は0.25 cal/min/cm²というエネルギーを吸収するとされる^{注17}。光触媒で利用しているのは紫外線領域であることを考えると、触媒で利用できる値は最大限でこのあたりかそのまた一桁小さいぐらいであろうか。10⁶R/hという⁶⁰Co γ 線の場合は、先ほど計算したフラックス I_0 の値から、

$$\begin{aligned} & 4.46 \cdot 10^{11} \text{ (photons/s/cm}^2\text{)} \cdot 1.25 \text{ (MeV/photon)} \cdot 1.6 \cdot 10^{-13} \text{ (J/MeV)} / 4.19 \text{ (cal/J)} \cdot 60 \text{ (s/m)} \\ & = 1.3 \text{ (cal/min/cm}^2\text{)} \end{aligned}$$

となりエネルギー密度的には太陽光に遜色ないことがわかる。

4. まとめ

4. 1. 放射線誘起触媒で留意すべき点

ここでは、第2章で述べた光触媒反応の現象全体を構成する要素の各々に関する

^{注16} 理科年表、東京天文台編、丸善。

^{注17} 小倉義光、「大気の化学 新しい気象の考え方」、NHKブックス、(1968)、p.108.

事項と、第3章で述べた放射線の光に対する特殊性とを照らし合わせて、どの様な特殊性が放射線誘起触媒では考えられるかを考察する。

第2章の最後に、光触媒反応現象で起きているであろう要素過程についてまとめ、それらが起きる舞台となる領域について分類した。界面の存在が原因となり界面で進行する現象が光触媒反応では非常に重要であることは何度も指摘したが、放射線が直接的に界面に影響を与える可能性は少ないと考えられる^{注18}。なぜならば、第3章の最後に見積もった様に、放射線が粒子性をもって物質中に関与する素過程の起きる空間密度は非常に小さいものであり、材料科学で取り扱われる原子数からすると取るに足らない。界面は空間的に非常に狭い領域であるので^{注19}なおさら、そこに直接関与する放射線エネルギーやそこから生み出される物理的・化学的実態はも少ないからである。従って、全体現象のなかである界面での要素過程が重要な役割を果たしている様な場合、その要素過程に現象論的に照射効果が現れたとしても、それはバルクへの照射効果から派生した何らかの二次的効果を見ているものと考えべきであろう。

具体的に言えば、界面にその起源がある電極電位の値が、先に言及した様に、放射線照射でシフトを呈する現象は、電極表面に吸着した水分子やイオンの電気二重層が放射線で直接叩かれて変化するというようなものではなく、バルクの水溶液中の水イオンの放射線分解により溶存イオン種などの組成が変化した結果としてもたらされると考えるべきであろう。また、半導体電極内部への照射効果の最大のものは、格子欠陥の生成に起因する電子・正孔の準位の導入であろう。

ひとつだけ非常に特殊な場合として見逃してはならない点を上げるとすれば、既に漠然としてではあるが指摘した、微粒子・水溶液の密度の違いが電離の程度に反映し定常状態として平均的な電荷の偏りが、微粒子・水溶液間にできるのではないかという疑問である。これは、全く照射をしている間だけに想定されるもので、上に挙げた、寿命の長い欠陥などが生成・蓄積した結果のものと性格が異なる。

^{注18} ここで議論している放射線が γ 線とX線の光子に限定しているからで、重荷電粒子などの放射線は界面に影響を与える。

^{注19} 一つ前の脚注にも関連するが、荷電粒子ビームの飛程とエネルギーの関係をうまく使えば、界面領域に選択的にエネルギーやイオンを集中的に付与することが可能である。

4. 2. 今後の課題と指針

以上、不十分ではあるが、放射線を行ってきた者の観点から、光触媒反応の延長で放射線を光量子として用いた場合について検討を行った結果を述べた。放射線照射は多くの場合、材料科学的な諸現象と連携を取ろうとした場合、そのエネルギーが、通常問題になる熱エネルギーや分子の回転準位・化学結合・原子中の電子の束縛エネルギーに相当する赤外・可視・紫外・X線領域に比較してあまりに大きすぎるため、重合反応などの例を除いてモノをつくるということにはうまく使いこなせていないと見て良いと言える。逆に、照射滅菌や汚泥処理などのモノをこわすことに良く使われていると見なす事もできる。この放射線誘起触媒はこれらの観点からすると、これまでの応用とひと味違った性格を持っており興味深い。

しかしながら、その可能性を充分に実証するためには、光触媒反応の例を参考にしながらも、放射線の特殊性を見極めた上での特徴ある研究の方向付けも必要であろう。以下に、整理が不十分なまま列挙してみる。

現状では現象の理解がまだ充分であるとは言えないので、その理解を目指す努力と並行して、様々な条件での照射実験を数多く行う工学的なアプローチが必要であろう。材料科学的な方法論からすると、きちんと評価された触媒材料と溶液の系での実験データを材料評価の情報とつぎあわせて次のステップしていくことが肝要である。触媒材料について言えば、その結晶サイズ、結晶性、形状などを電子顕微鏡などを用いて評価することが必要であろう。貴金属を担持した場合には特に、その半導体粒子表面への担持状況などの評価に精密な電子顕微鏡観察のデータは不可欠であろう。

照射技術的にも、条件を振った数をこなす効率的なシステムを開発したり、現象の理解への手がかりを得るために照射条件の設定を工夫するなどの対応の余地がある。例えば、照射による液性の変化を見るために、液だけを照射し照射後直ちに電位を測定してみる。実験を工夫すれば、照射終了後、一分以内に測定は可能で

ある。また、連続した液槽の半分を照射し残り半分に嚴重な遮蔽を施し電位測定を行うことも可能であろう。この様な考えは、半導体電極の方にも適用できる。電極だけを照射後に直ちに電位を測定することもできようし、上に述べた半分照射槽に電極を入れて、電極が照射される・されないの比較を試みる事もできる。照射システムを工夫すれば、水素ガスの発生の測定も並行して行い相関をみることもできよう。照射に γ 線だけでなく、電子線ライナックを使えば10MeV程度のエネルギーであれば、直径数センチメートルのガラス管中に入った水溶液系に十分に照射エネルギーを与える事が可能で、ビームの位置も局在化する事が可能であり、パルスビームを用いれば経時変化も追跡できよう。

電極触媒反応のテクニックを導入して、外部からバイアス電位を加えて照射を行う実験的な対応も追求すべきであろう。

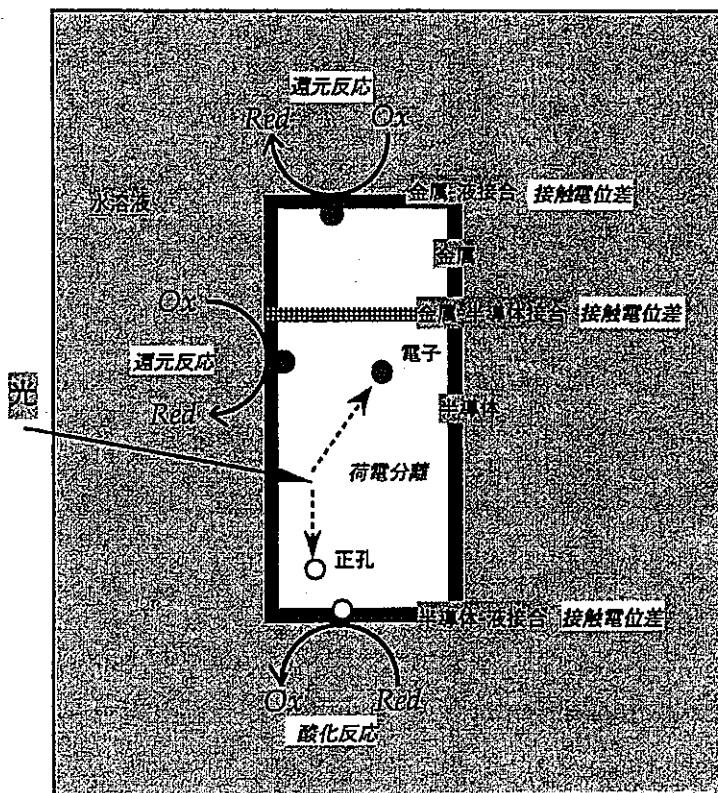


図1 光触媒反応で起こっていることの簡略化した概念図
 (貴金属担持半導体微粒子の水溶液懸濁系の場合)

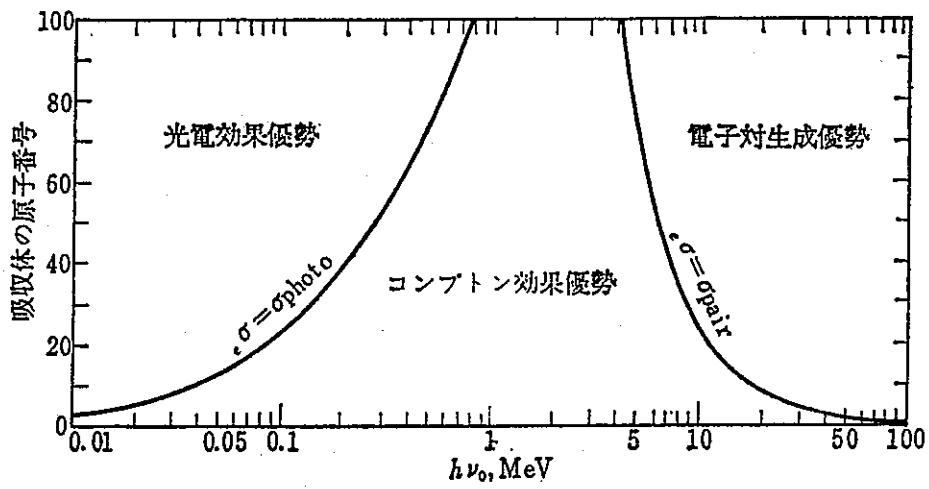


図2 光電効果、コンプトン散乱、電子対生成の相対的確率

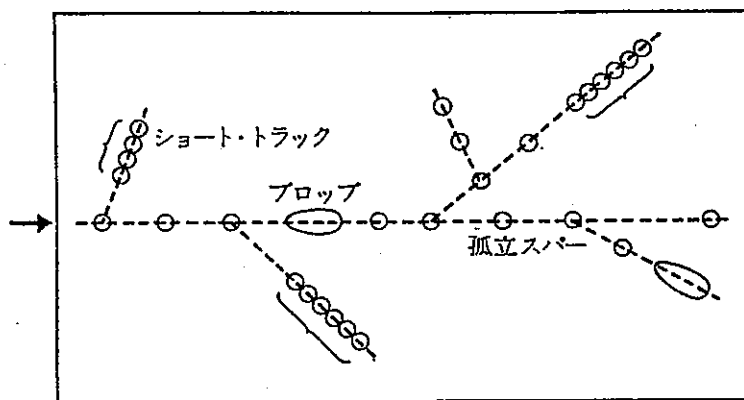


図3 加速電子によるエネルギー付与過程の概念図
1MeVの電子の水中での挙動を想定

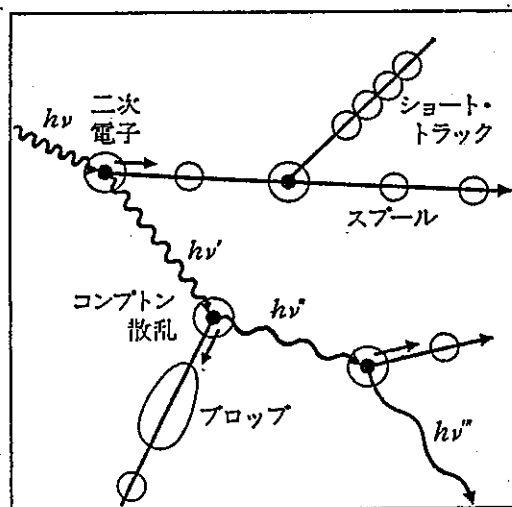


図4 γ 線によるエネルギー付与過程の概念図
1MeVの電子の水中での挙動を想定

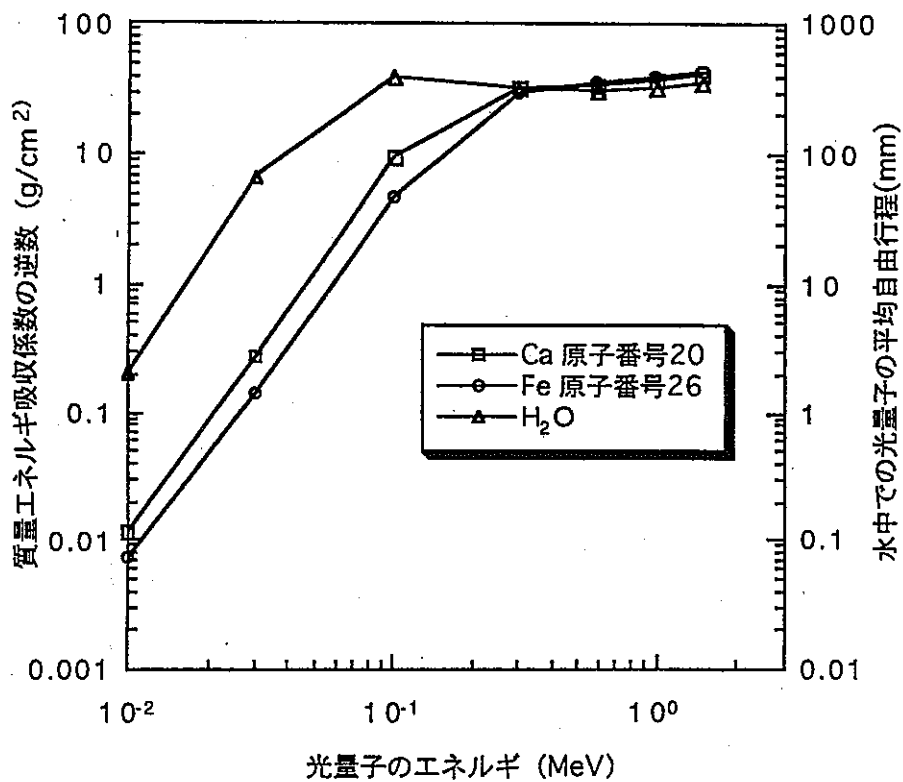


図5 γ 線・X線の物質中での質量エネルギー吸収係数の逆数の光子エネルギー依存性。水についてのみ右側の平均透過距離が直読できる。データの出典は、アイソトープ便覧。

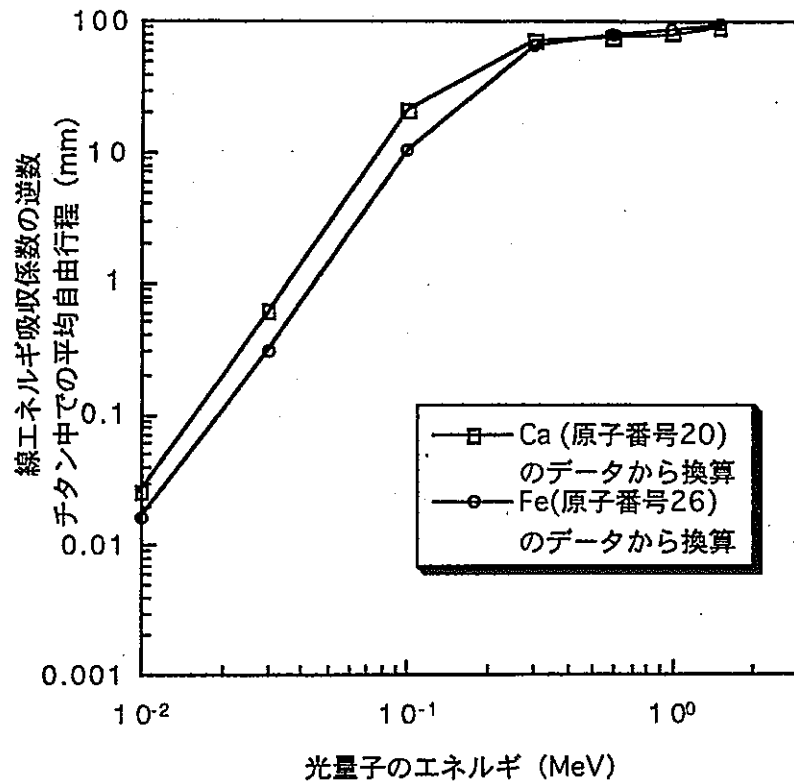


図6 γ 線・X線のチタン中での平均自由行程の光量子エネルギー依存性。原子番号22のチタンの値は、図に示した原子番号20のカルシウムと26の鉄の値の間にある。チタンの密度 4.5g/cm^3 で換算してある。